#### (19)日本国特許庁(JP)

### (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

### 特開平11-297343

(43)公開日 平成11年(1999)10月29日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>		識別記号	FΙ				
H 0 1 M	8/24		H 0 1 M	8/24	]	E	
	8/02			8/02	Е К В		
	8/12		8/12				
			審查請求	未請求	請求項の数7	OL	(全 14 頁)
(21) 出願番号	<del></del>	特願平10-102935	(71)出願人	000221834			
				東邦瓦	听株式会社		
(22)出願日		平成10年(1998) 4月14日	(1998) 4月14日 愛		是知県名古屋市熱田区桜田町19番18号		
			(72)発明者	水谷	安伸		
				愛知県	東海市新宝町507	'-2 J	東邦瓦斯株
				式会社	能合技術研究所內	勺	
		¥	(72)発明者	河合 3	推之		
		•		愛知県	東海市新宝町507	'-2 J	東邦瓦斯株
				式会社	能合技術研究所P	勺	
			(74)代理人	弁理士	上野 登 (ダ	<b>卜1名)</b>	
					•		

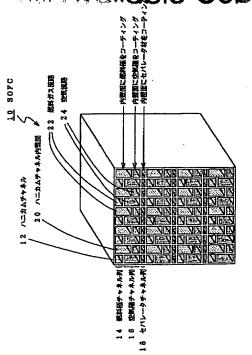
#### (54) 【発明の名称】 ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池

#### (57) 【要約】

【課題】 ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池 (SOFC) において、燃料電池として動作する面を凹凸にすることにより、電池の有効面積を増大させ、発電性能の高いSOFCを提供すること。

【解決手段】 断面多角形状をした多数のハニカムチャネル12、12…が縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、ハニカムチャネル12、12…内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列14、14…と空気極が設けられたセパレータが設けられたセパレータチャネル列18、18…とが順次積層状に形成されると共に、燃料極チャネル14、14…と空気極チャネル16、16…の断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、各燃料極チャネル14、14…と各空気極チャネル16、16…との境界の電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状とした。

# **Rest Available Copy**



(2)



#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、

該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が 設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁 面に空気極が設けられた空気極チャネル列と、ハニカム チャネル内壁面にセパレータが設けられたセパレータチャネル列とを順次積層状に形成すると共に、

前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を 10 夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を 凹凸を持つ矩形平面形状としたことを特徴とするハニカムー体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 前記ハニカム構造体の固体電解質材料がイットリア安定化ジルコニア又はスカンジア安定化ジルコニアあるいはセリアのいずれか選択された一種であることを特徴とする請求項1に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 前記ハニカム構造体のセパレータがラン 20 タンクロマイト又は該ランタンクロマイトのランタンや クロムの一部をアルカリ土類金属やニッケルで置換した 酸化物のいずれか選択された一種であることを特徴とす る請求項1又は2に記載されるハニカム一体構造の固体 電解質型燃料電池。

【請求項4】 断面多角形をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体の各ハニカムチャネル列間のハニカム構造壁を固体電解質材料によるものとセパレータ材料によるものとで交互に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネル列とを順次積層状に形成すると共に、

前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を 夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャ ネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を 凹凸を持つ矩形平面形状としたことを特徴とするハニカ ム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 前記ハニカム構造体の固体電解質材料が イットリア安定化ジルコニア又はスカンジア安定化ジル 40 コニアあるいはセリアのいずれか選択された一種である ことを特徴とする請求項4に記載されるハニカム一体構 造の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 前記ハニカム構造体のセパレータ材料が ランタンクロマイト又は該ランタンクロマイトのランタンやクロムの一部をアルカリ土類金属やニッケルで置換した酸化物のいずれか選択された一種であることを特徴とする請求項4乃至5に記載されるハニカム一体構造の 固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 前記ハニカム構造体が固体電解質材料と 50

セパレータ材料の二種類の材料により一体的に押出成形されたものであることを特徴とする請求項4乃至6に記載されるハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池に関し、さらに詳しくは、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成すると共に、各ハニカムチャネル内壁面に燃料極、空気極、セパレータを設けた固体電解質型燃料電池(以下、「SOFC」と称する)、あるいはハニカム構造体のハニカム構造壁を固体電解質材料と導電性材料(セパレータ)により一体的に形成したハニカム一体構造のSOFCに関するものである。

[0002]

【従来の技術】固体電解質型燃料電池(SOFC)は、電解質材料としてリン酸水溶液や溶融炭酸塩等といった液体状材料の代わりにイオン導電性を有する固体材料が用いられたものであり、他の燃料電池に比べて発電効率がよく、排熱温度が高いという特性を有している。これによれば、効率的な利用が可能な発電システムを構築できるため、固体電解質型燃料電池(SOFC)は、近年特に注目を浴びている。

【0003】このSOFCの構造としては、単電池を多数積層した積層構造が一般的であるが、これは各単電池の電圧が1V以下と低いためである。したがって、SOFCを実用化するためには、各単電池が複数直列に接続された積層構造にする必要があるが、さらに電池を大容量化するためには、積層段数を増やす他、多数の電池を並列に接続して集積化することが必要になる。この集積構造としては、平板型SOFC及び円筒型SOFCが周知の技術としてよく知られている。

【0004】このうち、平板型SOFCは、一般的に図10に示す全体構造を有しており、このSOFCを構成する各単電池の構造としては、イットリア安定化ジルコニア( $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ )材料あるいはスカンジア安定化ジルコニア( $Sc_2O_3$ 

Stabilized  $ZrO_2$ ) 材料による固体電解質板100の両面にニッケルーサーメット系材料による燃料極102及びランタンストロンチウムマンガナイト系材料による空気極104の薄膜がコーティングされた単電池106がランタンクロマイト系セラミックス材料もしくは耐熱金属材料によるセパレータ108を介して積層された多層構造のものが良好な導電機能を有するものとして既に提案されている。

【0005】そしてこの多層構造を利用して大容量の燃料電池を得るには、さらに多数の単電池及びこれらの単電池を積層するための電気的な接続部材(平板型SOF Cではセパレータ、円筒型SOFCではNiフェルトが

4



用いられている)が必要になる。

【0006】しかしながら、このように従来一般に知られる積層タイプのSOFCでは単電池とセパレータとが別個の部材となり、これらの組立工程が必要になるばかりでなく、燃料ガス供給管や空気供給管なども配設する必要があることから多数の部材が必要になり、コストアップにつながるという欠点がある。また、平板型SOFCの場合、各単電池の接続部材(セパレータ)にガス通路が設けられるがその形状は複雑なため、製造工程にコストがかかり、結果としてセパレータが高価になるという問題がある。また、円筒型SOFCの場合、各単電池は電気化学蒸着(EVD)等の高価な薄膜製造プロセスにより製造されるため、単電池そのものが極めて高価なものになるという問題がある。

【0007】さらに、上述の平板型SOFCにあってはセパレータのガス通路が複雑になると、圧力損失が大きくなる上、各単電池がジルコニアの薄板により形成されるため、構造強度が弱くなってしまう。また、円筒型SOFCにあっては各単電池が多孔質空気極の円筒により形成されるため、やはり構造強度が弱くなってしまう。

加えて、平板型/円筒型SOFCの各単電池間の電気的接続は接触のみであるため、この接触抵抗による電力ロスが大きく、また、長期的にはこの部分での信頼性が低下するという問題も指摘されている。

【0008】また、平板型SOFCの場合、積層構造にする製造上の都合から、各単電池とその接続部材(セパレータ)の熱膨張係数を一致させる必要があるとともに、ガスシールが難しいという欠点がある。

【0009】そこで、多数の単電池をより効率的に集積する構造として、各単電池間に接続部材を介設すること 30なくハニカム構造体としたものが特公昭60-23301号公報に開示されている。このハニカム構造体は、ハニカム形状の固体電解質材料による各隔壁の両面に電極が設けられるとともに、各隔壁によって区切られた各空間をそれぞれ陽極層又は陰極層として機能させることにより所望の容量が得られるようにしたものである。

【0010】しかしながら、この特公昭60-2330 1号公報に開示されたハニカム構造体によれば、各隔壁 によって交互に配置される陽極層と陰極層とを電気的に 接続する接続部材に相当する構成部材が介設されていな 40 いため、個々に独立して隣接するはずの各単位電池の同 極層同士がその間にある異極層に対して該同極の機能を もって作用するという不都合が発生することがある。そ うするとその同極層同士は互いに電流が反対方向に流れ るように機能することになり、結果として所望の電流及 び電圧が取り出せなくなるという問題が発生する。ま た、端部で電気的接続を行った場合には、電流経路が長 くなるため、高い発電性能は期待できない。

【0011】そこで、上述のような問題を解決するために、本願発明者は、特願平8-354848号におい

て、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成すると共に、ハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面にセパレータ(インターコネクタ)が設けられたセパレータ(インターコネクタ)チャネル列とを順次積層状に形成した固体電解質型燃料電池を提案している。図11は、その典型例であり、正方形状に形成された燃料極チャネル列14、14…、空気極チャネル列16、16…、及びセパレータチャネル列16、16…が順次積層されたハニカム構造体が示されている。

【0012】また、特願平8-354849号においては、断面多角形をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体の各ハニカムチャネル列間のハニカム構造壁を固体電解質材料によるものとセバレータ(インターコネクタ)材料によるものとで交互に形成し、ハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネル列とを順次積層状に形成した固体電解質型燃料電池を提案している。

【0013】特願平8-354848号に開示された方法によれば、各単位電池は、セパレータチャネルで電気的に連結されるので、各単位電池を白金等の電極により連結する必要がなくなり、各単位電池の同極層同士がその間にある異極層に対して該同極の機能をもって作用するという不都合や、電流経路が長くなることに起因する発電性能の低下という不都合を回避できる。また、特願平8-354849号に開示された方法によれば、セパレータチャネルが不要となるので、出力密度が向上すると同時に、接触抵抗による電力ロスを回避できるというものである。

#### [0014]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ハニカム構造体の各チャネルを一様な形状、例えば正方形状にした場合には、空気極部分、燃料極部分、及びセパレータ部分が一様に交互に配列するため、結果的に燃料電池として動作する面の形状は単純な平面となり、電池の有効面積は、ハニカムの幅×ハニカムの長さ×積層段数で決まり、単位体積当たりの出力密度が低いという問題があった。

【0015】本発明の解決しようとする課題は、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成すると共に、各ハニカムチャネル内壁面に燃料極、空気極、セパレータを設けたSOFC、あるいはハニカム構造体のハニカム構造壁を固体電解質材料と導電性材料

(セパレータ)により一体的に形成したハニカム一体構造のSOFCにおいて、燃料電池として動作する面を凹

50



凸にすることにより、電池の有刻面積を増大させ、発電性能の高いSOFCを提供することにある。

#### [0016]

【課題を解決するための手段】この課題を解決するために本発明に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)は、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた10空気極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面にセパレータが設けられたセパレータチャネル内壁面にセパレータが設けられたセパレータチャネルの壁面にセパレータが設けられたセパレータチャネル列とを順次積層状に形成すると共に、前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状としたことを要旨とするものである。

【0017】その場合に前記固体電解質材料としては、従来一般に知られるイットリア安定化ジルコニア( $Y_2$ O<sub>3</sub> Stabilized ZrO<sub>2</sub>)の他、本願出願人による特開平7-6774号公報等に示されるスカンジア安定化ジルコニア( $Sc_2O_3$  Stabilized ZrO<sub>2</sub>)やセリア( $CeO_2$ )等を適用することが最適である。また、前記ハニカム一体構造は、このジルコニア( $ZrO_2$ )を押し出し成形することにより成形される断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが一体的に成形されたジルコニアハニカム成形体とされた後、焼成処理を経てジルコニアハニカムとして得られるものである。

【0018】また、セパレータとしては、ハニカムチャ 30 ネルの内壁面にランタンクロマイト(LaCrO<sub>3</sub>) あるいはランタンクロマイト系に電子導電性、焼結性の改善のため、ランタン(La)やクロム(Cr)の一部をアルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物 (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub>: x=0 ~0.2、y=0~0.1)等を適用することが最適である。

【0019】さらに、前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の40電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状とする。このような形状を有するハニカムは、押し出し用の金型を所望の形状とすることにより、容易に製造することができる。

【0020】そしてこのジルコニアハニカム構造体の燃料極チャネル列及び空気極チャネル列は、その一例として次のような手法により形成される。すなわち、燃料極チャネル列の形成に際しては、他のチャネル列のチャネル孔をシールして塞いでおいて、燃料極を形成するハニカムチャネルの内壁面にニッケルーイットリア安定化ジ 50

ルコニア (Ni-YSZ) のスラリーを流すか、このスラリー材料中に浸漬してハニカムチャネルの内壁面にそのスラリーを付着させる。そしてそのスラリーを乾燥させた後、焼成することにより燃料極チャネル列が形成される。

【0021】また、空気極チャネル列の形成に際しては、同様に他のチャネル列のチャネル孔を塞ぎ空気極を形成するハニカムチャネルの内壁面にランタンストロンチウムマンガナイト( $La_{1-x}Sr_xMnO_3:x=0.1\sim0.4$ )のスラリーを流す等して付着させ、乾燥・焼成することにより形成される。

【0022】さらに、セパレータチャネル列を設ける場合も同様で、ハニカムチャネルの内壁面にランタンクロマイト(LaCrOs) あるいはランタンクロマイト 系に電子導電性、焼結性の改善のため、ランタン(La)やクロム(Cr)の一部をアルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物( $La_{1-x}Ca_{x}Cr_{1-y}Ni_{y}Os:x=0\sim0.2$ 、 $y=0\sim0.1$ )のスラリーを流す等した後、乾燥・焼成することにより形成される。なお、焼成は最後に一度に行うようにしてもよい。

【0023】また、本発明の2番目は、断面多角形をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体の各ハニカムチャネル列間のハニカム構造壁を固体電解質材料によるものとセパレータ材料によるものとで交互に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状としたことを要旨とするものである。

【0024】その場合に前記固体電解質材料としては、イットリア安定化ジルコニア( $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ )、スカンジア安定化ジルコニア( $Sc_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ )、セリア( $CeO_2$ )等を適用することが最適である点、及びセパレータとしては、ランタンクロマイト(LaCrO<sub>3</sub>) あるいはランタンクロマイト系にランタン(La)やクロム(Cr)の一部をアルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物( $La_{1-x}Ca_xCr_{1-y}Ni_yO_3:x=0~0.2、y=0~0.1$ )等を適用することが最適である点は、上述したとおりである。

【0025】また、前記ハニカムー体構造は、前記固体 電解質材料とセパレータ材料とをそれぞれ押出機の別々 の注湯口より金型(ダイス)へ押出すことにより固体電 解質材料によるハニカムチャネル壁とセパレータ材料に よるハニカムチャネル壁とが形成されるもので、これが



交互に積層状に形成される。そしてこのように断面多角 形状をした多数のハニカムチャネルが一体的に成形され たジルコニア/ランタンクロマイトの2層構造から成る ハニカム成形体とされた後、焼成処理を経てジルコニア /ランタンクロマイトのハニカム焼成体として得られる ものである。

【0026】この場合に、押し出し成形により一体的に形成されるハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネル列とを 10順次積層状に形成すると共に、前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状とする点も、上述したとおりである。

[0027]

【発明の実施の形態】以下、本発明の好適な一実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。図1は、本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の外観斜視図である。

【0028】同図に示すSOFC10は、固体電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア( $Y_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ ) あるいはスカンジア安定化ジルコニア( $Sc_2O_3$  Stabilized  $ZrO_2$ ) 材料による押し出し成形処理、焼成処理を経て一体的に形成されたジルコニアハニカム構造体に、後述する燃料極、空気極及びセパレータ極が設けられることにより形成されるものである。

【0029】これによりこのSOFC10は、断面が長方形状をした両端が開放される多数のハニカムチャネル 3012,12…が縦横に列設された構造になっている。ハニカム構造体の肉厚は、押出成形により薄肉化が可能となり、0.1mm~0.3mmの厚みとなっている。

【0030】そしてこのジルコニアハニカム構造体には横方向に同極のハニカムチャネルあるいはセパレータチャネルが配列され、縦方向に単電池を構成する燃料極チャネル列14,14…と、空気極チャネル列16,16…と、各単電池を電気的に接続するセパレータチャネル列18,18…とが順次積層状に形成された構成とされている。同図においてはセパレータチャネル列18,1408…を介して単電池が4段積層された構造が示されている。

【0031】まず、燃料極チャネル列14,14…は、ハニカムチャネル内壁面20,20…に燃料極(アノード:-極)としてニッケルーイットリア安定化ジルコニア(Ni-YSZ)のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャネル内壁面20,20…により形成される断面長方形状の空間は、水素( $H_2$ )ガスが流れる燃料ガス流路22,22…としての機能を有している。

【0032】空気極チャネル列16, 16…は、ハニカムチャネル内壁面20, 20…に空気極(カソード:+極)としてランタンストロンチウムマンガナイト ( $La_{1-x}Sr_xMnO_3:x=0.1\sim0.4$ )のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャネル内壁面20, 20…により形成される断面長方形状の空間は、空気が流れる空気流路24, 24…としての機能を有している。

【0033】セパレータチャネル列18, 18…は、ハニカムチャネル内壁面20, 20…に単電池を直列に接続する導電体であるセパレータとしてランタンクロマイト( $LaCrO_3$ ) あるいはランタンクロマイト系に電子導電性、焼結性の改善のため、ランタン(La)やクロム(Cr)の一部をアルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物( $La_{1-x}Ca_{x}Cr_{1-y}Ni_yO_3:x=0\sim0.2,y=0\sim0.1$ )のスラリーがコーティングされてなるものである。

【0034】さらに、セパレータチャネル列18、18 …の断面は、ガスを通じる必要がないので、大きさの等しい横長の長方形状とし、断面積を縮小しているのに対し、燃料極チャネル列14、14…と空気極チャネル列16、16…とは、大きさの異なる長方形が交互に並んだ状態になっている。

【0035】そのため、燃料極チャネル列14、14…と空気極チャネル列16、16…とは、横方向の隔壁と、縦方向の隔壁の一部で仕切られることになり、横方向の隔壁のみならず、縦方向の隔壁の一部も電池として動作する。これにより、従来のように正方形の断面を有するチャネル列を列設した構造と異なり、電池の有効面積を約2倍とすることが可能となる。よって、反応面積が増大し、電池を大面積化したのと同じ効果が得られるため、発電性能を向上させることができる。

【0036】図2は、図1に示したハニカム一体構造の 固体電解質型燃料電池(SOFC)の正面拡大図であ り、燃料極チャネル列14,14…(A)、空気極チャ ネル列16,16…(C)、セパレータチャネル列1 8,18…(S)、ハニカムチャネル内壁面20,20 …、燃料ガス流路22,22…及び空気流路24,24 …等が拡大して示されている。

【0037】なお、セパレータチャネル列18, 18… のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)層に電子導電性を持たせる場合には、チタン(Ti)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、テルビウム(Tb)、セリウム(Ce)、ネオジム(Nd)、イリジウム(Ir)、マンガン(Mn)、パナジウム(V)等の一種類もしくは複数元素をドープすればよい。

【0038】また、SOFC10の界面抵抗を減少させるためには、燃料極チャネル列14、14…、及び空気極チャネル列16、16…の内壁に、パラジクロロアンミン白金等の白金錯体水溶液を利用して白金(P1)薄



膜を予めコーティングすればよい。さらに、その直流抵抗を減らすようにするには、空気極チャネル列16, 16…にランタンストロンチウムマンガナイト(La1-xSrxMnOx3)だけでなく、さらにその内壁にランタンストロンチウムコバルタイト(La1-xSrxCOOx3)をコーティングすればよい。

【0039】このような構成を有するSOFC10の製造方法について説明する。まず、このSOFC10に供される固体電解質材料の製造方法について説明すると、初めにその主材料であるジルコニア( $2rO_2$ )の粉末粒子と安定化材料であるイットリア( $Y_2O_3$ )の粉末粒子とを適当な配合比率で混合する。この混合粉末の平均粒径は $3\mu$ m程度である。また、ジルコニア・イットリアの混合粉末を調整する方法として、ゾルゲル法や共沈法などの液相製造プロセスを適用すれば不純物が少なく、均一な混合粉末を得ることができる。

【0040】次にこの混合粉末に成形用バインダーを添加し、焼成後の大きさが10cm×10cm程度の大きさの断面で長さが20cm程度の大きさとなる直方体に成形し、その直方体の断面に大きさの異なる長方形状を20した多数のハニカムチャネル12,12…が両端開放状態で形成されるように押し出し成形する。このハニカムチャネル12,12…は、ハニカムチャネル間の壁の肉厚が上述と同様に焼成後に0.1~0.3mm程度になるように成形される。

【0041】そしてこのジルコニアハニカム成形体を1500  $\mathbb{C}\sim 1700$   $\mathbb{C}$  の温度で焼成すれば、イットリア  $(Y_2O_3)$  がジルコニア  $(Z_1O_2)$  中に固溶化されたイットリア安定化ジルコニア  $(YS_2)$  材料から成るジルコニアハニカムが得られる。

【0043】また、燃料極チャネル列14, 14…の形成に際しては、同様に他のチャネル列のチャネル孔をシールして塞いでおいて、燃料極を形成するハニカムチャネルの内壁面にニッケル (Ni) 40 重量% - ジルコニア ( $2rO_2$ ) 60 重量% 0 ニッケルーイットリア安定化ジルコニア (Ni-YSZ) 粉末を泥状にしたスラリーを50  $\mu$  m程度の厚さになるように流すか、このスラリー材料中に浸漬してハニカムチャネルの内壁面にそ 50

のスラリーをやはりその厚さが $50\mu$ m程度になるように付着させる。そしてそのスラリーを乾燥させた後、1200~14000の温度で焼成することにより燃料極チャネル列14, 14…が形成される。

【0044】さらに、空気極チャネル列16, 16…の形成に際しては、同様に他のチャネル列のチャネル孔を塞ぎ空気極を形成するハニカムチャネルの内壁面にランタンストロンチウムマンガナイト( $La_{1-x}Sr_xMnOs:x=0.1\sim0.4$ )のスラリーをその厚さが $50\mu$ m程度になるように流して付着させる。そして、それを乾燥し、11500~12000程度の温度で焼成すれば、空気極チャネル列16, 16…が形成される。尚、空気極の材料の配合比率としては、ランタン $90\sim60$  モル%に対し、ストロンチウム $10\sim40$  モル%程度とするのが適当である。

【0045】尚、焼成は、焼成温度の高い順序、すなわち、セパレータチャネル列18、18…、燃料極チャネル列14、14…、及び空気極チャネル列16、16…の順に行うようにすることが望ましいが、各チャネル列の内壁面に塗布する材料の組成によっては、予め全てのチャネル列にスラリーを塗布した後、最後に一度に行うようにしてもよい。

【0046】また、安定化材料としてスカンジウム(Sc)の粉末粒子を適用する場合には、特開平7-6774号公報に開示されているようにジルコニア( $2rO_2$ )とスカンジア( $Sc_2O_3$ )とを、スカンジア( $Sc_2O_3$ )の配合比率が $8\sim15$ モル%になるように調整すればよい。

【0047】図3は、図1及び図2に示したハニカムー体構造のSOFC10が実際に燃料電池として使用されるときのその全体構成を示す分解斜視図である。同図に示すようにSOFC10は、上述のハニカム構造体の開放両端にそれぞれ押え板26a、26bを介して燃料ガスや空気を供給するガス供給板28aと燃料ガスや空気を排出するガス排出板28bが設けられている。そして、押え板26aにはそれぞれ図4に示すように燃料ガス導入孔30、30…及び空気導入孔32、32…がそれぞれ図1に示したハニカム構造体の燃料極チャネル列14、14…のチャネル及び空気極チャネル列16、16…のチャネルに対応して横一列に設けられている。

【0048】そしてガス供給板28aには、燃料ガス ( $H_2$ )をこのSOFC10に導入するための燃料ガス導入管34と、同じくこのSOFC10に空気ガス (Air)を導入するための空気導入管36が取り付けられる。また、ガス排出板28bには、このSOFC10に導入された燃料ガス ( $H_2$ )を排出するための燃料ガス排出管38と、同じくこのSOFC10に導入された空気を排出するための空気排出管40がそれぞれ設けられている。

【0049】すなわち、前記燃料ガス導入孔30,30

…は、燃料極チャネル列14,14…の各ハニカムチャネルの燃料ガス流路22,22…に連通して設けられ、また、空気導入孔32,32…は、空気極チャネル列16,16…の各ハニカムチャネルの空気流路24,24…に連通して設けられている。同様にして、押え板26bには、燃料ガス排出孔42,42…と空気排出孔44,44…とが各々燃料ガス流路22,22…と空気流路24,24…とに連通して設けられている。

【0050】またガス供給板28aには、図5に示すように、櫛歯状の燃料ガス供給路46が設けられており、10これは、燃料ガス導入管34を介して導入される燃料ガス( $H_2$ )を燃料ガス導入孔30,30…を介して燃料極チャネル列14,14…の各チャネル内に形成される燃料ガス流路22,22…へ供給するものである。また、このガス供給板28aには前記燃料ガス供給路46と互い違いに交差するように、やはり櫛歯状の空気供給路48が設けられており、これにより、空気導入管36を介して導入される空気が空気導入孔32,32…を介して空気極チャネル列16,16…の各チャネル内に形成される空気流路24,24…へ供給されるようになっ20ている。

【0051】また、ガス排出板28bには、燃料ガス流路22,22…から燃料ガス排出孔42,42…を介して燃料ガス排出管38へ反応後のガスを排出する燃料ガス排出路50が設けられるとともに、空気流路24,24…から空気排出孔44,44…を介して空気排出管40へ反応後の空気を排出するやはり櫛歯状の空気排出路52が設けられており、これにより、空気導入管36や燃料ガス導入管34を介して導入された空気や燃料ガスの反応後の各ガスが空気排出管40及び燃料ガス排出管3038から排出されるようになっている。

【0052】したがって、空気導入管36、空気供給路48、空気導入孔32、空気流路24,24…、空気排出孔44,44…、空気排出路52、空気排出管40は連通して設けられて空気流路を構成することになり、一方、燃料ガス導入管34、燃料ガス供給路46、燃料ガス導入孔30,30…、燃料ガス流路22,22…、燃料ガス排出孔42,42…、燃料ガス排出路50、燃料ガス排出管38もやはり連通して設けられて燃料ガス流路を構成することになる。

【0053】そして実際に使用される際には、例えば、図3に矢示するA方向に電流が取り出されることになるが、この場合にはSOFC10の側面に図6に示すような電極端子板54、56が取り付けられることになる。【0054】上記した構成において、固体電解質型燃料電池(SOFC)の発電メカニズムは次の通りである。すなわち、空気導入管36から導入される空気が空気供給路48、空気導入孔32、32…を経てSOFC10の空気極チャネル列16、16…の空気極チャネル列1

6, 16…で酸素イオン(O²-)が生成される。 【0055】そうするとこの空気極チャネル列16, 16…の空気極で発生した酸素イオン(O²-)が対応する燃料極チャネル列14, 14…の対応するハニカムチャネル内の燃料極に向けてハニカムチャネル12, 12…の壁内部を移動し、その対応する燃料極チャネル列14, 14…の燃料極に到達する。

【0056】一方、燃料極チャネル列14、14…の燃料ガス流路22、22…には、やはり、燃料ガス導入管34から導入される水素ガス( $H_2$ )がガス供給板28aの燃料ガス供給路46を経て流れているので、空気極チャネル列16、16…から移動してきた酸素イオン( $O^2$ )がその水素ガス( $H_2$ )と反応して水蒸気( $H_2$ O)となり、電子が放出される。これにより発電状態が得られる。そして反応後の空気及び燃料ガスは、各々空気排出管40及び燃料ガス排出管38を通って排出される。

【0057】図6は、上述のハニカムー体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)を適用した2kWモジュールの分解斜視図であり、断面四角形状のSOFC10(10cm×10cm×20cm)が4つ組み合わされて構成されている。その出力電力は1つ当り500Wであり、図1に示したものと同様な発電メカニズムによって発電状態が得られるものである。図6に示すようにSOFC10の外側表面には電極端子板54,56がそれぞれ対向して設けられており、発電された電気はこれらの電極端子板54,56から、例えば矢示するB方向に

【0058】すなわち、同図においてSOFC10の下部に図示する部材には燃料ガス供給路46や空気供給路48の他、空気導入管36や燃料ガス導入管34等が設けられ、上述した押え板26aとガス供給板28aとを組み合わせたような構成になっている。さらに、SOFC10の上部に図示する部材には、空気排出管40や燃料ガス排出管38の他、図示せぬ燃料ガス排出路50や空気排出路52等が設けられ、上述した押え板26bとガス排出板28bとを組み合わせたような構成になっている。

【0059】SOFC10を適用してさらに大容量の電力を得るには、図7に示すように、図6に示した2kWモジュールを空気/燃料ガス流路に沿った方向に5つ積層して10kWモジュールとし、これにより得られた10kWモジュールを積層した方向の大きさが変わらないように4つ組み合わせてさらに大きな断面四角形状を呈する構成にする。各モジュールを組み合わせる際にはブスパー58等の各種の接続部材を用いたり、空気導入管36や空気排出管40に接続部材としての機能をもたせるようにすることができる。

【0060】次に、本発明の他のハニカム構造の断面形態についての実施例について図8及び図9を参照して説

50



明する。これら図8及び図9に示されるハニカム一体構造は、いずれも図1に示したものと同様に押し出し成形処理及び焼成処理を経て一体的に成形されるものである。

【0061】同図に示すSOFC10は、固体電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア(Y2Os Stabilized ZrO2) あるいはスカンジア安定化ジルコニア(Sc2Os Stabilized ZrO2) 材料から形成されるジルコニア構造壁11、11…と、セパレータ材料であるランタンクロマイ 10ト(LaCrO3) 材料から形成されるセパレータ構造壁19、19…とが所定の肉厚で交互に形成されたものが押し出し成形処理、焼成処理を経て一体的に形成されたジルコニアハニカム構造体に、後述する燃料極及び空気極が設けられることにより形成されるものである。

【0062】また、図示はしないが、SOFC10の界面抵抗を減少させるためにはパラジクロロアンミン白金等の白金錯体水溶液を利用して白金(Pt)薄膜が予めコーティングされる。さらに、その直流抵抗を減らすようにするには、空気極チャネル列16,16…にランタ20ンストロンチウムマンガナイト(La<sub>1-×</sub>Sr<sub>×</sub>CoO<sub>3</sub>)がコーティングされる。

【0063】これによりこのSOFC10は、断面長方形状をした両端が開放される多数のハニカムチャネル12、12…が縦横に列設された構造になっている。ハニカム構造体の肉厚は、押出成形により薄肉化が可能となり、0.1mm~0.3mmの厚みとなっている。

【0064】そしてこのジルコニアハニカム構造体には 30 横方向に同極のハニカムチャネルが配列され、縦方向に 単電池を構成する燃料極チャネル列14,14…と、空 気極チャネル列16,16…とが順次積層状に交互に形成されると共に、燃料極チャネル列14、14…及び空 気極チャネル列16、16…は、大きさの異なる長方形が交互に並んだ構造になっている。同図においてはセパレータ構造壁19,19…を介して固体電解質材料(ジルコニア)から成る単電池が5段積層された構造が示されている。

【0065】まず、燃料極チャネル列14,14…は、ハニカムチャネル内壁面20,20…に燃料極(アノード:-極)としてニッケルーイットリア安定化ジルコニア(Ni-YSZ)のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャネル内壁面20,20…により形成される断面長方形状の空間は、水素(H2)ガスが流れる燃料ガス流路22,22…としての機能を有している。

【0066】また、空気極チャネル列16,16…は、 ハニカムチャネル内壁面20,20…に空気極(カソー ド:+極)としてランタンストロンチウムマンガナイト50

( $La_{1-x}Sr_xMnO_3: x=0.1\sim0.4$ ) のスラリーがコーティングされてなるものであり、このコーティングが施されたハニカムチャネル内壁面 20, 20…により形成される断面長方形状の空間は、空気が流れる空気流路 24, 24…としての機能を有している。

【0067】セパレータ構造壁19,19…の材料としては、ランタンクロマイト(LaCrOs)あるいはランタンクロマイト系に電子導電性、焼結性の改善のため、ランタン(La)やクロム(Cr)の一部をアルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物(La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub>:x=0~0.2, y=0~0.1)が用いられる。

【0068】図9は、図8に示したハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の正面拡大図であり、ジルコニア構造壁11,11…とセパレータ構造壁19,19…とにより挟まれる2列からなるハニカムチャネル列には燃料極チャネル列14,14…(A)及び空気極チャネル列16,16…(C)が形成されている。そして燃料極チャネル列14,14…には燃料極がコーティングされ、空気極チャネル列16,16…には空気極がコーティングされている。また、同図には、ハニカムチャネル内壁面20,20…、燃料ガス流路22,22…及び空気流路24,24…等が拡大して示されている。

【0069】このような構成を有するSOFC10の製造方法について説明する。まず、このSOFC10に供される固体電解質材料の製造方法について説明すると、初めにその主材料であるジルコニア( $ZrO_2$ )の粉末粒子と安定化材料であるイットリア( $Y_2O_3$ )の粉末粒子とを適当な配合比率で混合する。この混合粉末の平均粒径は3 $\mu$ m程度である。なお、安定化材料としてスカンジウム(Sc)の粉末粒子を適用する場合には、ジルコニア( $ZrO_2$ )に対してスカンジア( $Sc_2O_3$ )の配合比率が8~15モル%になるように調製すればよい点は、上述したとおりである。

【0070】次に、セパレータ材料の製造方法について 説明する。ランタンクロマイト(LaCrO<sub>3</sub>) ある いはランタンクロマイト系に電子導電性、焼結性の改善 40 のため、ランタン(La)やクロム(Cr)の一部をア ルカリ土類金属やニッケル(Ni)で置換した酸化物 (La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3</sub>: x=0~ 0.2、y=0~0.1)の粉末粒子を調製する。ゾル ゲル法や共沈法などの液相製造プロセスを適用すれば不 純物が少なく、均一な混合粉末を得ることができる。

【0071】このようにして、イットリア安定化ジルコニア材料とランタンクロマイト材料とをハニカム構造体の断面形状を有する金型(ダイス)がセットされる押出機により同時に別々の注湯口より押出す。これにより、焼成後の大きさが縦横10cm×10cm程度の大きさ



になり、しかも大きさの異なる長方形状のハニカムチャネル12, 12…が交互に配列した成形体が押し出し成形される。このハニカムチャネル12, 12…は、焼成後にその肉厚が0.  $1\sim0$ . 3 mm程度になるように成形される。

【0072】そしてこのジルコニア/ランタンクロマイトのハニカム成形体を1500~17000の温度で焼成する。これによりイットリア( $Y_2O_3$ )がジルコニア( $ZrO_2$ )中に固溶化されたイットリア安定化ジルコニア(YSZ)材料及びランタンクロマイト材料 10から成るジルコニア/ランタンクロマイトのハニカム焼成体が得られる。

【0073】なお、得られたジルコニアハニカムに対し、スラリーコーティング法により、燃料極及び空気極を形成する点は、上述と同様である。これにより、大きさの異なる長方形が交互に並んだ燃料極チャネル列14、14…及び空気極チャネル列16、16…を有し、しかも、一つの単位電池の燃料極チャネル列14、14…と、他の一つの単位電池の空気極チャネル列16、16…とが、ランタンクロマイトからなる隔壁で仕切られ20たSOFCを得ることが可能となる。

【0074】このようにして得られたSOFCは、燃料極チャネル列14、14…と空気極チャネル列16、16…とは、横方向の隔壁と、縦方向の隔壁の一部で仕切られることになり、横方向の隔壁のみならず、縦方向の隔壁の一部も電池として動作する。これにより、従来のように正方形の断面を有するチャネル列を列設した構造と異なり、電池の有効面積を約2倍とすることが可能となる。よって、反応面積が増大し、電池を大面積化したのと同じ効果が得られるため、発電性能を向上させるこ30とができる。

【0075】以上本発明の各実施例について説明したが、上述のように、大きさの異なる大小の長方形を交互に配置した燃料極チャネル列及び空気極チャネル列を設けることにより、発電性能を向上させることができ、しかも、ハニカム構造体をジルコニア及びランタンクロマイト材料を用いて一体的に構成すると、積層電池内に別個の構成部材の接触部が必要なくなり、接触抵抗による電カロスが少なくなる。また、各積層電池内の燃料ガス流路や空気流路は、直線状の流路になるから圧力損失が40少なくなるという利点がある。

【0076】さらに、ジルコニア/ランタンクロマイトのハニカム構造体は、イットリア安定化ジルコニア(YS2)あるいはスカンジア安定化ジルコニア(ScS2)のみから成るジルコニアハニカムよりも電池抵抗が低く、高出力化が図られることになる。また、各積層体の薄型化が図られれば、電池の発電電力密度が増加することになるため、材料面及び構造面の両面から材料の高性能化が図られることになる。

【0077】さらに、固体電解質型燃料電池(SOF

C) 自体は、多数のハニカムチャネルから構成される薄肉の構造体であるが、一体的に構成されることが極めて高い構造強度に寄与している。このため、セリア(Ce O 2 )などのように、比較的強度が低い材料でも、信頼性が高い構造体が形成される。また、ガスシール特性に関しては、燃料ガス流路や空気流路に沿った内壁面は外雰囲気に対して完全にガスシールが実現されるからガスシールのための特別な構造は必要なくなるという設計上の利点がある。一方、断面多角形状をした両端面はガスシールが必要であるが、シールされる部位は大きさが異なるとはいえ、規則的な形状をしているからガスシールは容易である。

【0078】尚、本発明は、上記した実施の形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能である。例えば、上記の実施例においてはハニカム構造体のジルコニア構造壁の材料として、イットリア安定化ジルコニア( $Y_2O_3$  Stabilized  $Z_1O_2$ )あるいはスカンジア安定化ジルコニア( $S_2O_3$  Stabilized  $Z_1O_2$ )を適用するようにしたが、これに限られる事なく、イッテルビウム( $Y_2O_3$  Stabilized  $Y_2O_3$  Stabilized  $Y_3O_2$  等の固体電解質や、カドリニウム( $Y_3O_3$  は、サマリウム( $Y_3O_3$  等の大力に酸化セリウム( $Y_3O_3$  等、酸素イオン( $Y_3O_3$  を透過する固体電解質が一般に適用できる。【 $Y_3O_3$  を透過する固体電解質が一般に適用できる。【 $Y_3O_3$  を透過する固体電解質が一般に適用できる。【 $Y_3O_3$  を

【発明の効果】本発明のハニカムー体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)は、断面多角形状をした多数のハニカムチャネルが縦横に列設されるハニカム構造体を固体電解質材料により一体的に形成し、該ハニカム構造体のハニカムチャネル内壁面に燃料極が設けられた燃料極チャネル列と、ハニカムチャネル内壁面に空気極が設けられた空気極チャネル列と、ハニカムチャネル列とを順次積層状に形成すると共に、前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルと切りで、電池の有効面積を約2倍に増やすことができ、電池を大面積化したのと同じ効果が得られる。

【0080】また、ハニカム構造壁を固体電解質材料によるものとセパレータ材料によるものとで交互に一体的に形成し、そこに燃料極チャネル列と空気極チャネル列とを積層状に形成すると共に、前記燃料極チャネルと前記空気極チャネルの断面形状を夫々積層方向に交互に大小組み合わせ、該各燃料極チャネルと空気極チャネルとの境界の電池としての動作面を凹凸を持つ矩形平面形状としたので、電池の有効面積を約2倍に増やすことができ、電池を大面積化したのと同じ効果が得られる。しかも、ハニカムー体構造としたことにより、構造強度に優



れることはもとより、接触部を持たないことで、接触抵抗による電力ロスの低減、あるいはより一層の高出力化等を図ることができる。また、このSOFCのハニカム構造体は2種類の材料の同時の押出成形により一体的に製造され、また燃料極や空気極の形成も容易であるから大量生産も図られることから、その実用化が大いに期待されるものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の外観斜視図であ 10 る。

【図2】図1に示したハニカムー体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の正面拡大図である。

【図3】本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の分解斜視図である。

【図4】図3に示した押え板26a, 26bの平面図である。

【図5】図3に示したガス供給板28a及びガス排出板28bの平面図である。

【図6】本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)による4kWモジュールの分解斜視図である。

\*【図7】本発明の一実施の形態に係るハニカム一体構造 の固体電解質型燃料電池(SOFC)による80kWス タックの組立構成図である。

【図8】本発明の他の実施の形態に係るハニカム構造を示す図である。

【図9】図8に示したハニカムー体構造の固体電解質型 燃料電池(SOFC)の正面拡大図である。

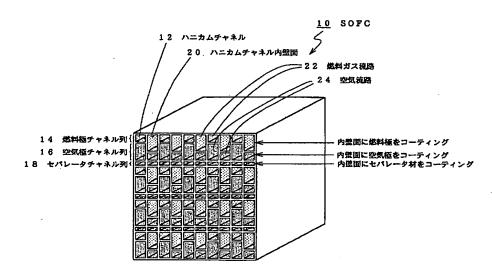
【図10】従来一般的に知られる積層構造の固体電解質型燃料電池(SOFC)の外観斜視図である。

【図11】従来一般的に知られているハニカム一体構造 のの固体電解質型燃料電池 (SOFC) の外観斜視図で ある。

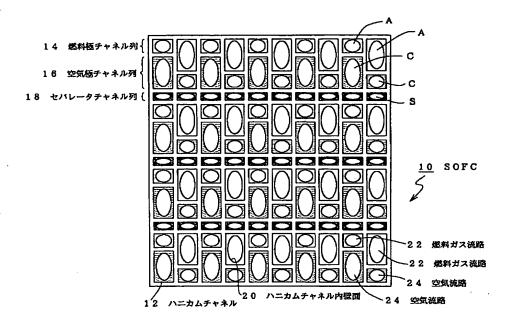
#### 【符号の説明】

- 10 固体電解質型燃料電池 (SOFC)
- 11 ジルコニア構造壁
- 12 ハニカムチャネル
- 14 燃料極チャネル列
- 16 空気極チャネル列
- 18 セパレータチャネル列
- 20 19 セパレータ構造壁
  - 20 ハニカムチャネル内壁面
  - 22 燃料ガス流路
  - 24 空気流路

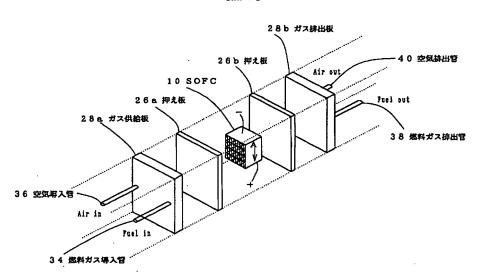
【図1】



【図2】

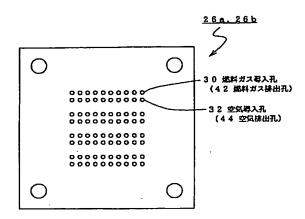


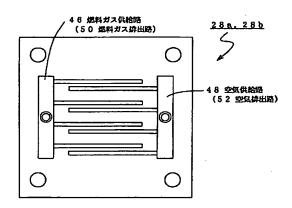
【図3】











Ges out

10

10

54

56

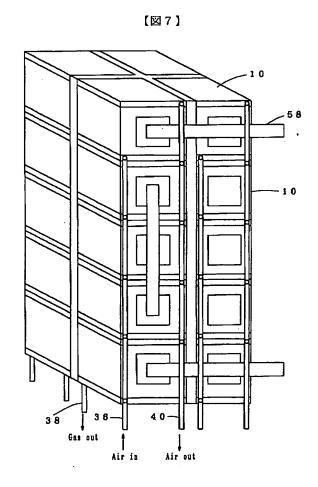
10

Air out

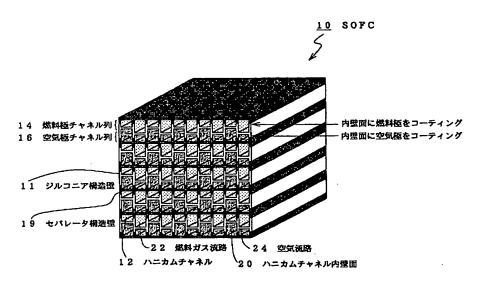
38

10

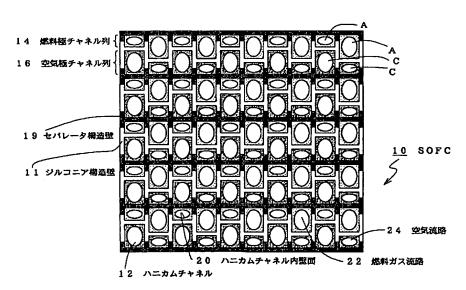
Air in



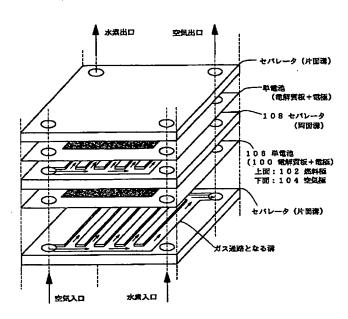
[図8]



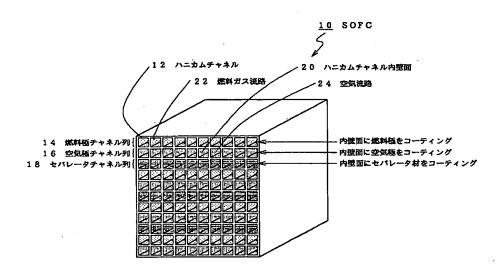
[図9]







【図11】



# **Rest Available Copy**